

Komplexe von γ -Cyclodextrin mit Kronenethern und Cryptanden sowie Coronaten und Cryptaten^[**]

Von Fritz Vögtle und Walter M. Müller^[*]

Die Cyclodextrine (CD) haben einen lipophilen Hohlraum, der die Einlagerung von Gastteilchen und die Durchführung enzymanaloger Reaktionen ermöglicht hat^[1]. Kalottenmodelle zeigen, daß kleinere Kronenether und Cryptanden^[2] gerade in den von acht Glucoseeinheiten umschlossenen konischen Hohlraum von γ -CD hineinpassen (Abb. 1).

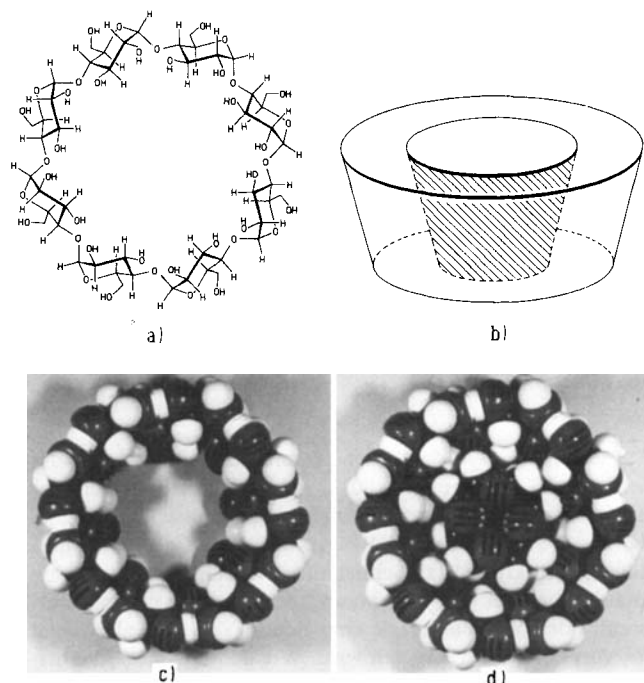


Abb. 1. a) Formel von γ -Cyclodextrin (γ -CD); b) konischer Hohlraum in γ -CD; c) Kalottenmodell von γ -CD; d) Kalottenmodell von γ -CD mit [12]Krone-4 (1) im Hohlraum.

Vereinigt man z. B. wäßrige Lösungen von γ -CD und [12]Krone-4 (1) in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen bei Raumtemperatur oder in der Wärme, so kristallisiert nach einigen Minuten bis Stunden ein 1:1-Komplex aus.

Eine ähnlich gute Hohlraumausfüllung (vgl. Abb. 1^[3]) weisen nach Modellen die γ -CD-Komplexe des [2.1.1]Cryptanden (9) und des [1.1.1]Cryptanden (8) auf. Die Komplexe bilden farblose Nadeln und sind so stabil, daß sie aus Wasser umkristallisiert werden können.

In Tabelle 1 sind eine Reihe weiterer CD \subset Kronenether- und CD \subset Cryptand-Kombinationen^[4] aufgeführt, deren Elementaranalyse exakte 1:1- oder 2:1-Stöchiometrie beweist. IR-, ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren bestätigen das Vorhandensein beider Komponenten.

Obwohl sie starrer sind, sollten nach Modellbetrachtungen auch Kronenether-Metallion-Komplexe (Coronate)^[2] und Cryptate in den CD-Hohlraum einzulagern sein. Setzt man wäßrige Lösungen z. B. des [12]Krone-4-LiSCN-Komplexes (1a) sowie des [2.2.1] \subset Ca(SCN)₂ (10a) oder [2.2.2] \subset Ba(SCN)₂-Cryptats (11a) bei Raumtemperatur mit wäßrigen

Lösungen von γ -CD um, so kristallisieren „Kaskadenkomplexe“^[5] mit der Stöchiometrie 1:1, 2:1 bzw. 2:1 aus (Tabelle 1), deren Thiocyanat-Anionen IR-spektrometrisch leicht nachzuweisen sind (2070 cm⁻¹).

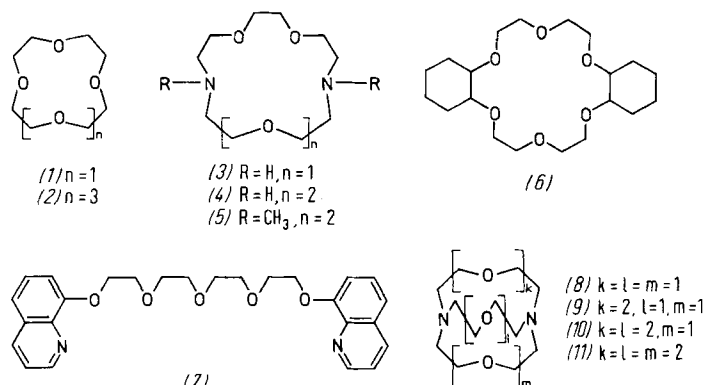


Tabelle 1. Synthetisierte γ -CD \subset Kronenether- und γ -CD \subset Cryptand-Komplexe sowie γ -CD \subset Coronat- und γ -CD \subset Cryptat-Kaskadenkomplexe (γ -CD = γ -Cyclodextrin).

| | Gast-spezies | γ -CD:Gast:H ₂ O (Kristallform) | Dunkelfärbung, Zersetzung ab [°C] [a] |
|---|--------------|---|---------------------------------------|
| [12]Krone-4 | (1) | 1:1 (Plättchen) | 308–321 |
| (1) · LiSCN | (1a) | 1:1 (Nadeln) | 273 |
| [18]Krone-6 | (2) | 2:1 (Plättchen) | 306–309 [b] |
| 1,4,10-Trioxa-7,13-diazacyclopentadecan | (3) | 2:1 (Plättchen) | 289 |
| 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan | (4) | 2:1 (Plättchen) | 291–299 [b] |
| 7,16-Dimethyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan | (5) | 2:1 (Plättchen) | 289 |
| Dicyclohexano[18]krone-6 | (6) | 2:1 (Nadeln) | 278–286 [b] |
| 1,13-Bis(8-chinoly)-1,4,7,10,13-pentaoxatridecan | (7) | 2:1 (Nadeln) | 306–332 [b] |
| [1.1.1]Cryptand | (8) | 1:1:2 (Nadeln) | 235 |
| [2.1.1]Cryptand | (9) | 1:1:1 (Nadeln) | 264 |
| (9) · LiClO ₄ | (9a) | 1:1:1 (Plättchen) | 283–288 [b] |
| [2.2.1]Cryptand | (10) | 2:1 (Nadeln) | 246 |
| (10) · Ca(SCN) ₂ | (10a) | 2:1 (Plättchen) | 276 |
| [2.2.2]Cryptand | (11) | 2:1:1 (Nadeln) | 252 |
| (11) · Ba(SCN) ₂ | (11a) | 2:1 (Plättchen) | 281–292 [b] |

[a] Erfahrungsgemäß sind Schmelz- und Zersetzungspunkte bei CD-Komplexen schwierig festzulegen.

[b] Unter Schmelzen.

Da der Wechsel von der 1:1- zur 2:1-Stöchiometrie gerade beim Übergang von kleineren zu größeren Gastmolekülen wie vom [2.1.1]- zum [2.2.2]Cryptanden erfolgt, liegt die Annahme nahe, daß bei zu großem Gastmolekül eine Anordnung bevorzugt ist, bei der es durch zwei CD-Moleküle von gegenüberliegenden Seiten eingeschlossen wird^[6]. Dies gilt auch dann, wenn das Gastmolekül wie bei (6) und (7) mehrere zum Einschluß geeignete lipophile Gruppen enthält. Dagegen konnten wir bisher keine Komplexe mit den voluminöseren Molekülen Dibenzo[24]krone-8 und [2_B,2_B,2]Cryptand^[7] isolieren^[8].

CD-Kronenether-Komplexe könnten auch zum selektiven Transport von Ionen durch Cellulose-Membranen nützlich sein^[9].

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. W. Saenger, Dr. M. Noltemeyer und Dr. G. Weber, MPI Göttingen, für Diskussionsbeiträge.

Arbeitsvorschrift

γ -Cyclodextrin-[1.1.1]Cryptand-Komplex γ -CD·(8): 27.0 mg (0.11 mmol) (8) werden in 1 ml Wasser zum Sieden erhitzt, wobei sich Tropfen des geschmolzenen Liganden an der Gefäßwandung bilden. Bei Zugabe einer heißen Lösung von 50.0 mg (0.045 mmol) γ -Cyclodextrin in 0.5 ml Wasser entsteht sofort eine klare Lösung, die sich bei weiterem Erwärmen innerhalb von 30 s trübt. Danach kristallisiert der Komplex spontan als feine, farblose Nadeln analysenrein aus; Ausbeute 55.0 mg (90%).

Eingegangen am 28. Februar 1979,
ergänzt am 30. März 1979 [Z 263]

[1] Übersichten: M. L. Bender, M. Komiyama: Cyclodextrin Chemistry. Springer, Berlin 1978; W. Saenger in B. Pullman: Environmental Effects on Mole-

- cular Structure and Properties. D. Reidel, Dordrecht 1976, S. 265 ff.; vgl. M. F. Czarniecki, R. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 100, 7771 (1978).
- [2] Übersichten: F. Vögtle, E. Weber, Kontakte (Merck) 1/77, 11; 2/77, 16; 3/77, 36; 2/78, 16; F. Vögtle, E. Weber, U. Elben, ibid. 3/78, 32; 1/79, 3.
- [3] Auch eine nichtkoaxiale Anordnung des Kronenethers im CD-Hohlraum ist denkbar [6b].
- [4] Das Zeichen \subset wurde von Lehn für Cryptate vorgeschlagen; es bedeutet, daß die linksstehende Verbindung die rechtsstehende einschließt: J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).
- [5] J.-M. Lehn, Pure Appl. Chem. 50, 871 (1978); J.-M. Lehn, J. Simon, A. Moradpour, Helv. Chim. Acta 61, 2407 (1978).
- [6] Vgl. hierzu a) die „dimeren β -CD-Komplexe“ mit *n*-Propanol und *p*-Iodphenol: J. J. Stezowski, K. H. Jogun, E. Eckle, K. Bartels, Nature 274, 617 (1978); b) die Kanalstruktur des α -CD-*m*-Nitrophenol-1:2-Komplexes: K. Harata, H. Uedaira, J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 1627 (1978).
- [7] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 15.
- [8] Dies kann möglicherweise zur Trennung von Kronenether- und/oder Cryptand-Gemischen ausgenutzt werden.
- [9] Vgl. B. Siegel, D. Eberlein, D. Rifkin, K. A. Davis, J. Am. Chem. Soc. 101, 775 (1979).

NEUE BÜCHER

The Gamma Rays of the Radionuclides. Von G. Erdtmann und W. Soyka. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XV, 862 S., geb. DM 240.00.

Die Gammaskpektrometrie ist das mit Abstand wichtigste Verfahren für die Identifizierung und Aktivitätsbestimmung von Radionukliden. Sie ist heute ein unentbehrliches Werkzeug für die reine Kernphysik, Kern- und Radiochemie sowie auch für Anwendungsgebiete wie die Nukleartechnologie, die Aktivierungsanalyse und die Kontrolle der Radioaktivität in der Umwelt. Gute Kenntnis der Daten für die emittierten Gammastrahlen und das Vorhandensein entsprechender Tabellenwerke sind eine unumgängliche Voraussetzung für die praktische Gammaskpektrometrie.

Schon die erste Ausgabe des Katalogs „Die γ -Linien der Radionuklide“, die 1973 als spezieller Bericht der Kernforschungsanlage Jülich veröffentlicht wurde, war die einzige vollständige Zusammenstellung der γ -Linien aller damals bekannten Radionuklide. Angesichts der beachtlichen Fortschritte auf diesem Gebiet überrascht es nicht, daß die Autoren sechs Jahre später eine überarbeitete und wesentlich erweiterte Fassung vorlegen.

Das Buch enthält zwei Tabellen, in denen die Daten aller bis 1977 bekannten Radionuklide (2055) wiedergegeben sind. In der ersten Tabelle sind die Radionuklide nach steigender Atom- und Massenzahl geordnet, die beim Zerfall emittierten Röntgen- und γ -Strahlen nach der Energie. In den meisten Fällen sind absolute Intensitäten der Linien in Prozent angegeben. Nur wo es den Autoren nicht möglich war, zuverlässige absolute Daten zu erhalten, wurden relative Intensitäten in bezug auf die Intensität des häufigsten γ -Übergangs aufgenommen. Lediglich bei einem Teil der aufgeführten Radionuklide, die von der Stabilitätslinie weit entfernt und daher schwer herstellbar und kaum von praktischer Bedeutung sind, wurde auf Intensitätsangaben verzichtet. Die Auswertung und Interpretation von linienreichen Gammaskpektren wird erheblich dadurch erleichtert, daß in die Tabelle auch die Paarbildungslinien („Escape“-Linien) aufgenommen sind, die durch Wechselwirkung energiereicher Gammastrahlen ($E_\gamma > 1.022$ MeV) mit dem Detektormaterial (durch die Paarbildungsprozesse) erzeugt werden, jedoch im Spektrum ähnlich wie Photopeaks echter Gammalinien erscheinen.

Seitdem hochauflösende Si(Li)-, Ge(Li)- und Reinstgermanium-Detektoren erhältlich sind, wurde neben der Gam-

ma- auch die Röntgenspektrometrie zu einem bedeutenden Meßverfahren, vor allem in der Aktivierungsanalyse. Besonders zu loben ist deshalb die Mühe der Autoren, die alles versucht haben, um zu den absoluten Intensitäten der Röntgenlinien zu gelangen, denn diese sind nur bei wenigen Radionukliden gemessen worden. Die Linien $K_{\alpha 2}$, $K_{\alpha 1}$, $K'_{\beta 1}$ und $K'_{\beta 2}$ sind normalerweise getrennt angegeben; nur wenn die Energiedifferenz kleiner als 100 eV ist, sind die einzelnen Linien zusammengefaßt. Dadurch werden die tabellierten Daten den realen Verhältnissen bei den gegenwärtigen Detektoren, deren Energieauflösung oberhalb 140 eV liegt, sehr gut angepaßt.

Die erste Tabelle enthält auch Daten über Radionuklide, die keine Gammastrahlen aussenden, d. h. nur reine Beta- oder Röntgenstrahlenemitter sind, wodurch ein Höchstmaß an Vollständigkeit erreicht ist. Die ergänzenden, das Radionuklid charakterisierenden Daten wie Halbwertszeit und Erzeugungsreaktion sowie Mutter- und Tochternuklide können in vielen Fällen sehr nützlich sein.

Für die Auswertung unbekannter Spektren ist die zweite Tabelle vorgesehen, in der die Röntgen- und Gammalinien nach zunehmender Energie aufgeführt sind, zusammen mit dem zugehörigen Radionuklid, dessen Halbwertszeit, bis zu fünf weiteren Röntgen- und/oder Gammalinien sowie Angaben zur Erzeugung des Radionuklids.

Anerkennung verdienen die Autoren vor allem für die kritische Ermittlung der Werte für die γ -Linien; sie wurden entweder durch die Suche nach dem „zuverlässigsten“ Wert oder durch die Wichtung von Einzelergebnissen erhalten. Um so mehr muß man bedauern, daß es aus Platzgründen nicht möglich war, Angaben zur Richtigkeit der Energie- und Intensitätswerte abzu drucken.

Legt man die Vollständigkeit, die Qualität und die Präsentation der Daten als Beurteilungskriterien zugrunde, so ist nach Meinung des Rezensenten dieses Tabellenwerk meisterhaft gelungen. Es gehört als der momentan wichtigste Katalog der Gamma- und Röntgenlinien in die Handbibliothek jedes Laboratoriums, in dem diese Spektrometrien angewendet werden. Allerdings sei auch die Bemerkung erlaubt, daß man für diesen stolzen Preis, der leider wahrscheinlich verhindern wird, daß das Buch viele private Besitzer findet, auch ein sehr wertvolles Werk erwarten kann.

Viliam Krivan [NB 478]